# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-051452

(43) Date of publication of application: 21.02.2003

(51)Int.CI.

H01L 21/205 C23C 16/44 H01L 21/31

(21)Application number: 2001-236319

(71)Applicant: HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC

(22)Date of filing:

03.08.2001

(72)Inventor: MIZUNO KANEKAZU

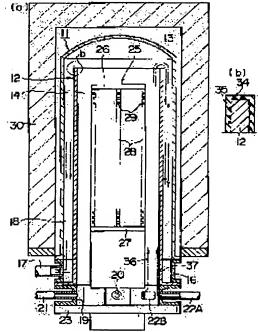
**INAGAKI TOMOYOSHI** 

# (54) METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a BTBAS-nitride film with a stable film thickness accuracy.

SOLUTION: A CVD system comprises a processing chamber 14, where a plurality of wafers 24 are stored in such a state as to be held by a boat 25, a film-forming gas supply pipe 20 for supplying a BTBAS gas and an NH3 gas into processing chamber 14 to form the BTBAS-nitride film on the wafer, a cleaning gas supply pipe 21 for supplying NF3 gas into the processing chamber 14, and coating gas supply pipes 22A and 22B for supplying BTBAS gas 37 and oxygen gas 36 into the processing chamber 14, after a cleaning process. Fluorine 34, contained in the cleaning gas sucked to the processing chamber 14 and the boat 25 in the cleaning process is confined in a coating film 35 in the coating process, which can prevent the influence of the fluorine on film formation in a film-forming process conducted thereafter, resulting in obtaining an equivalent stable film thickness in accuracy as that obtained in the film formation before the cleaning process. Consequently, variations in film thickness among batches in the film formation process can be prevented.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the semiconductor device which carries out [ having the coating process which makes said processing room deposit the film of a membrane type which is different from membrane formation of said membrane-formation process where said substrate is taken out from said processing room after the membrane-formation process which forms a thin film on a substrate at a processing room, the cleaning process which remove the film which deposited on said processing room according to this membrane-formation process by the cleaning gas containing fluorine, and this cleaning process, and ] as the description.

[Claim 2] The substrate processor carry out having the coating gas supply line which supplies the gas which makes the film of a membrane type which is different from said membrane formation where said substrate is taken out from said processing room after cleaning, the processing room in which a substrate is held, the membrane-formation gas supply line which supplies the gas for membrane formation which said substrate is made to form to this processing room, the cleaning gas supply line which supplies cleaning gas to said processing room, and deposit on said processing room as the description.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention The manufacturing technology, especially semiconductor integrated circuit equipment of a semiconductor device it is hereafter called IC -- the silicon wafer (it is hereafter called a wafer --) with which it is the substrate processor used for the thing manufacture approach, and the integrated circuit containing a semiconductor device is made It uses for the low pressure CVD system on which a wafer is made to deposit silicon nitride (Si3 N4), silicon oxide (SiOx), polish recon, etc. (deposition), concerning the maintenance technique of the substrate processor to process, and is related with an effective thing.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the manufacture approach of IC, the batch type end-fire array hot wall form low pressure CVD system is widely used for forming CVD film, such as silicon nitride, and silicon oxide, polish recon, in a wafer. A batch type end-fire array hot wall form low pressure CVD system (henceforth a CVD system) The process tube which consisted of outer tubes which enclose the inner tube and inner tube with which a wafer is carried in, and was installed in end-fire array, The membrane formation gas supply line which supplies membrane formation gas to the processing room formed with the process tube, It has the exhaust pipe which carries out evacuation of the processing room, and the heater unit which is laid out of a process tube and heats a processing room. While two or more wafers are carried in to a processing room from the throat of a lower limit in the condition of having aligned perpendicularly and having been held by the boat and membrane formation gas is supplied to a processing room from a membrane formation gas supply line When a processing room is heated by the heater unit, it is constituted so that the CVD film may accumulate on a wafer.

[0003] In such a CVD system, if the built up film thickness in the inside-and-outside wall surface of an inner tube, the internal surface of an outer tube, the front face of a boat, etc. increases and a certain built up film thickness is reached as the count of membrane formation processing increases regardless of the membrane type to form, it is known that generating of particle will increase rapidly. Then, in the membrane formation process in the manufacture approach of IC that such a CVD system was used, if a certain built up film thickness is reached, preventing generating of particle is performed by doing the activity (henceforth full exchange) which exchanges an inner tube, an outer tube, etc. for what was washed beforehand altogether. [0004] However, it sets to the particle generating prevention approach by full exchange. Since long duration is not only consumed by the installation removal activity of an inner tube, an outer tube, etc., but time amount will be consumed by descent and a re-rise of the temperature of a process tube, the down time (quiescent time) of a CVD system -- very -- being long (for example, per time 30 hours) -- there is a trouble of reducing the throughput as the whole manufacture approach of IC as \*\*\*\*\*\* as a result. [0005] The self-cleaning approach (called the In-situ chamber cleaning approach) of removing the

deposition film deposited on the inside-and-outside wall surface of an inner tube or the internal surface of an outer tube as an approach for solving such a trouble using the principle of dry etching is proposed. That is, this self-cleaning approach is the approach of removing and defecating the deposition film by etching (cleaning) by passing etching gas, such as nitrogen trifluoride (NF3) gas, as cleaning gas in a process tube. [0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above mentioned self-cleaning approach, the trouble that become thin as compared with operation before of the self-cleaning approach, and dispersion will occur in the thickness between each batch of a membrane formation process, and thickness precision will become unstable has the thickness of the film formed immediately after enforcing the self-cleaning

approach as shown in  $\underline{\text{drawing 5}}$ . This reason is the relation between the count of membrane formation after the self-cleaning implementation shown in  $\underline{\text{drawing 6}}$ , and the concentration of the fluorine in the film to NF3. The effect of the fluorine (F) which stuck to the front face of a process tube after operation of the self-cleaning approach by gas is considered in order to influence a membrane formation reaction.

[0007] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of a semiconductor device and substrate processor which can form membranes with the thickness precision stabilized after operation of the self-cleaning approach by the etching gas containing fluorine.

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the semiconductor device concerning this invention carries out having the coating process which makes said processing room deposit the film of a membrane type which is different from the film of said membrane-formation process where said substrate is taken out from said processing room after the membrane-formation process which forms a thin film on a substrate at a processing room, the cleaning process which remove the film which deposited on said processing room according to this membrane-formation process by the cleaning gas containing fluorine, and this cleaning process as the description.

[0009] According to the above mentioned means, since the fluorine in the cleaning gas which stuck to the front face of a processing room according to the cleaning process is shut up with the coating film by the coating process, it does not affect a membrane formation reaction in a subsequent membrane formation process. Consequently, also in the membrane formation process after a cleaning process, a thickness precision equivalent to the membrane formation before a cleaning process will be stabilized, and will be acquired.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it is based on a drawing and the gestalt of 1 operation of this invention is explained.

[0011] The CVD system used for the membrane formation process of the manufacture approach of IC concerning this operation gestalt is equipped with the process tube 11 of the end-fire array which was allotted perpendicularly and supported fixed so that a center line might become perpendicular as shown in drawing 1 - drawing 3. The process tube 11 consists of an inner tube 12 and an outer tube 13, quartz glass or carbonization silicon (SiC) is used, an inner tube 12 is really fabricated in the shape of a cylindrical shape, quartz glass is used and the outer tube 13 is really fabricated in the shape of a cylindrical shape. [0012] The inner tube 12 is formed in the shape of [ in which vertical both ends carried out opening ] a cylindrical shape, and the cylinder centrum of an inner tube 12 forms substantially the processing room 14 where two or more wafers held at the condition of having aligned perpendicularly by the boat are carried in. Lower limit opening of an inner tube 12 constitutes substantially the throat 15 for taking the wafer as a processed substrate in and out. Therefore, the bore of an inner tube 12 is set up so that it may become larger than the maximum outer diameter of the wafer to deal with.

[0013] The bore is formed in the shape of [ in which upper limit blockaded more greatly than the outer diameter of an inner tube 12, and the lower limit carried out opening ] a cylindrical shape, and the outer tube 13 is put on the concentric circle so that the outside may be surrounded in an inner tube 12. Between the lower limit of an inner tube 12, and the lower limit of an outer tube 13, the spacer 16 formed in the shape of [ short length ] a cylindrical shape is interposed, and the spacer 16 is attached in the inner tube 12 and the outer tube 13 respectively free [ attachment and detachment ] for the exchange about an inner tube 12 and an outer tube 13 etc. It will be perpendicularly installed from a spacer 16 being supported by the machine frame (not shown) of a CVD system by the outer tube 13.

[0014] The exhaust pipe 17 is connected to some side attachment walls of a spacer 16, and the exhaust pipe 17 is constituted so that it may connect with a high vacuum exhauster (not shown) and evacuation of the interior of the process tube 11 can be carried out to a predetermined degree of vacuum. It will be open for free passage of the exhaust pipe 17 in the clearance formed between the inner tube 12 and the outer tube 13, and the cross-section configuration is constituted for the exhaust air way 18 by the clearance between an inner tube 12 and an outer tube 13 at the circular ring configuration of constant width. Since the exhaust pipe 17 is connected to the spacer 16, the exhaust pipe 17 is in the condition of having been arranged at the lowest edge of the exhaust air way 18 which the cylindrical shape-like hollow object was formed and extended perpendicularly.

[0015] The membrane formation gas supply line 20 which the manifold 19 formed in the lower limit of an inner tube 12 in the shape of [ which has a flange up and down / short length ] a cylindrical shape is arranged at the same axle, and supplies the gas for membrane formation to a manifold 19, Gas for making

different film from the cleaning gas supply line 21 which supplies cleaning gas, and desired membrane formation put (it is hereafter called coating gas.) It connects so that the coating gas supply lines 22A and 22B to supply may be open for free passage to the throat 15 of an inner tube 12, respectively. The gas supplied to the throat 15 by these gas supply lines 20, 21, 22A, and 22B circulates the inside of the processing room 14 of an inner tube 12, and is exhausted by the exhaust pipe 17 through the exhaust air way 18. In addition, gas supply lines 20, 21, 22A, and 22B may be the configurations which are connected [ supply pipe / one ] and supply each gas through this one supply pipe.

[0016] The seal cap 23 which blockades lower limit opening is contacted by the manifold 19 from the perpendicular direction bottom. A seal cap 23 is in the outer diameter of a manifold 19, abbreviation, etc. by carrying out, is formed in the disk configuration, and it is constituted so that it may go up and down perpendicularly in the elevator (not shown) furnished to the exterior of the process tube 11. On the center line of a seal cap 23, the boat 25 for holding the wafer 24 as a processed substrate is based perpendicularly, and is supported.

[0017] The boat 25 is equipped with two or more attachment components 28 which were constructed between the end plates 26 and 27 of a pair, the both-ends plate 26, and 27, and were perpendicularly arranged by the upper and lower sides. It is allotted at equal intervals by each attachment component 28 at a longitudinal direction, and by inserting a wafer 24 among the many retention groove 29 of several articles \*\*\*\*(ed) so that it might counter mutually and opening might be carried out, it is constituted so that two or more wafers 24 may be aligned in the condition of having arranged the core horizontally and mutually and may be held.

[0018] The concentric circle is furnished so that the heater unit 30 which heats the inside of the process tube 11 in the exterior of an outer tube 13 may surround the perimeter of an outer tube 13, and the heater unit 30 is constituted so that the inside of the process tube 11 may be heated to homogeneity over the whole. In the heater unit 30, it will be installed by the perpendicular from being supported by the machine frame of a CVD system.

[0019] Next, the case where the nitride for a sidewall spacer is formed in a wafer using the CVD system applied to said configuration in the membrane formation process in the manufacture approach of IC which is the gestalt of 1 operation of this invention is explained.

[0020] The boat 25 which two or more wafers 24 were aligned and was held as shown in <u>drawing 1</u> (a) is given in an elevator, from the throat 15 of an inner tube 12, it is carried in to the processing room 14 (loading), goes [it is laid on a seal cap 23 in the condition that the direction where wafer 24 group was located in a line becomes perpendicular, and ], and is maintained in the condition [being supported by the seal cap 23 ] at the processing room 14. In this condition, the seal of the throat 15 will be carried out a seal cap 23.

[0021] The interior of the process tube 11 is exhausted by the predetermined degree of vacuum (several 10-tens of thousands of Pa) with an exhaust pipe 17. Moreover, the interior of the process tube 11 is heated by the heater unit 30 at homogeneity at the whole covering predetermined temperature (about 600 degrees C). [0022] Subsequently, membrane formation gas 31 is supplied to the processing room 14 of an inner tube 12 by the membrane formation gas supply line 20. Setting in the gestalt of this operation, as membrane formation gas 31, a BTBAS[chemical name is Bis-Tertiary Butyl Amino Silane. As for a chemical formula, H2 Si{HNC(CH3)2} 2] gas and ammonia (NH3) gas are used. For convenience, although illustration is omitted, it is BTBAS gas and NH3. As for gas, it is desirable to supply by the separate membrane formation gas supply line 20, respectively.

[0023] The supplied membrane formation gas 31 goes up the processing room 14 of an inner tube 12, flows out of upper limit opening into the exhaust air way 18 formed of the clearance between an inner tube 12 and an outer tube 13, and is exhausted from an exhaust pipe 17. In case membrane formation gas 31 passes through the processing room 14, it contacts the front face of a wafer 24. And the BTBAS-nitriding (Nitrid) film (henceforth a BTBAS-nitride) accumulates on the front face of a wafer 24 by the heat CVD reaction of the degree type (1) by the membrane formation gas 31 accompanying contact to this wafer 24 (deposition). [0024]

H2 Si {HNC(CH3)2}2+NH3 ->Si3 N4+H2 C=C(CH3)+H2 NC3 (CH3) ... (1)

[0025] If the processing time on which a BTBAS-nitride deposits only desired thickness and which was set up beforehand passes, while a seal cap 23 will descend and opening of the throat 15 will be carried out, wafer 24 group is taken out from a throat 15 to the exterior of the process tube 11 in the condition of having been held at the boat 25 (unloading).

[0026] In the above membrane formation processing, in order that membrane formation gas 31 may contact

the inside-and-outside wall surface of not only the wafer 24 but the inner tube 12, the internal surface of an outer tube 13, the internal surface of a manifold 19, etc. while flowing and going, a BTBAS-nitride will deposit it also on these front faces. It will increase and the BTBAS nitride (henceforth the deposition film) 32 deposited on these front faces will go as the count of thickness of the accumulated deposition film 32 of batch processing of membrane formation increases, in order to accumulate and to go, whenever the membrane formation process mentioned above is repeated, as shown in drawing 1 (b). And if this accumulated deposition film 32 reaches a thick value, since it will become easy to exfoliate, generating of particle increases it rapidly.

[0027] Then, in the manufacture approach of IC concerning this operation gestalt, if a value with the thickness of the accumulated deposition film 32 is reached, it will carry out as the following cleaning process is shown in <u>drawing 2</u> to the CVD system.

[0028] On the occasion of the operation of a cleaning process which removes the deposition film 32 accumulated in the process tube 11, a boat 25 is given in an elevator in the condition of not being loaded with a wafer 24, is carried in to the processing room 14 from the throat 15 of an inner tube 12 (loading), and is maintained in the condition [being supported by the seal cap 23] at the processing room 14 as shown in drawing 2.

[0029] The interior of the process tube 11 is exhausted by the predetermined degree of vacuum (1330Pa - 46550Pa) with an exhaust pipe 17. Moreover, the interior of the process tube 11 is heated by the heater unit 30 at homogeneity at the whole covering predetermined temperature (about 600 degrees C).
[0030] Subsequently, cleaning gas 33 is supplied to the processing room 14 of an inner tube 12 by the cleaning gas supply line 21. It sets in the gestalt of this operation and is NF3 as cleaning gas 33. Gas is used. NF3 The flow rates of gas are 500ccm(s) (standard cubic centimeter per minute). Cleaning time amount (processing time) is set up corresponding to the thickness of the accumulated deposition film 32. When thickness of the deposition film 32 is set to A (A), as for the cleaning time amount Ta (minute), asking by the degree type (2) is desirable.

[0031] Ta=A/100 ... (2)

The basis of this formula is as follows. Etching by cleaning gas begins from the lower part of an inner tube 12, and progresses gradually up. After etching of the inner skin of an inner tube 12 is completed, next the peripheral face of an inner tube 12 is etched caudad, and it goes. The suitable amount of etching of the deposition film which can prevent generating of the particle in the front face of a wafer is enough if it has etched to the upper half of the peripheral face of an inner tube. Etching for a long time beyond the need will consume cleaning time amount vainly, even if it can prevent generating of the evil of particle. Here, the inner tube 12 when the 3000A deposition film 32 has accumulated is taken for an example. cleaning time amount -- at 10 minutes, even the lower part of the inner skin of an inner tube 12 is etched [ the upper half of the peripheral face of an inner tube 12 ] even for the upper limit of the inner skin of an inner tube 12 in 30 minutes by 20 minutes. That is, when the 3000A nitride has accumulated, the cleaning time amount for 30 minutes is suitable. The cleaning rate at this time becomes a part for 3000A/ 30-minute =100A/. [0032] NF3 which is cleaning gas 33 by which the interior of the process tube 11 would be exhausted the exhaust pipe 17, and will remain inside the process tube 11 if the above cleaning time amount Ta passes Gas

is discharged.

[0033] Then, the nitrogen (N2) gas which is inert gas is supplied to the interior of the process tube 11 by the membrane formation processing supply pipe 20, and it is washed away by the cleaning gas 33 inside the process tube 11. This exhaust air step and a nitrogen gas purge step are repeated two or more times.

[0034] It means that the cleaning process which removes the nitride accumulated in the process tube 11 as mentioned above was carried out.

[0035] NF3 which is cleaning gas 33 as shown after the above cleaning process at <u>drawing 2</u> (b) The fluorine 34 in gas is sticking to the inner tube 12 of the process tube 11, and the front face of a boat 25. And it was shown clearly by this invention person that the trouble that become thin as compared with operation before of a cleaning process, and dispersion will occur in the thickness between each batch, and the precision of thickness will become unstable had the thickness of the nitride of the batch formed immediately after carrying out this cleaning process by being influenced of this fluorine 34 as mentioned above about drawing 5 and drawing 6.

[0036] In the manufacture approach of IC which starts this operation gestalt in order to prevent the instability of the precision of the thickness in the membrane formation process after this cleaning process operation, in order to prevent the effect on membrane formation by this fluorine 34, the coating process which shuts up fluorine 34 with the coating film 35 is carried out to a CVD system after operation of a

cleaning process, as shown in <u>drawing 3</u> (b).

[0037] Here, as coating film 35 which shuts up fluorine 34, membranes can be formed at about 600 degrees C, and what has an early membrane formation rate is desirable. The BTBAS gas and NH3 which were mentioned above The membrane formation rate of the BTBAS-nitride formed by the reaction with gas is about a -14A/minute by 7A/at 600 degrees C. On the other hand, the membrane formation rate of the BTBAS-oxidation (Oxide) film (henceforth a BTBAS-oxide film) formed by the reaction of BTBAS gas and oxygen (O2) gas is about a -50A/minute by 25A/at 600 degrees C. Then, in the gestalt of this operation, the BTBAS-oxide film is adopted as coating film 35.

[0038] Since the fluorine 34 which stuck to the front face of the process tube 11 and a boat 25 depending on the exhaust air step and nitrogen gas purge step of a cleaning process is completely unremovable, the oxygen gas as prepurging gas is supplied to the interior of the process tube 11, and the interior of the process tube 11 is purged by oxygen gas. The flow rates of the oxygen gas at this time are 200ccm(s).

[0039] BTBAS gas 37 is supplied to the interior of the process tube 11 by coating gas supply line 22A with the condition that oxygen gas 36 was passed by coating gas supply line 22B inside the process tube 11 as shown in drawing 3 (a). That is, in the gestalt of this operation, in order to form the BTBAS-oxide film which is the coating film 35, as coating gas, BTBAS gas 37 and oxygen gas 36 are used. The flow rate of BTBAS gas 37 is 90ccm, and the pressure at the time of coating processing is 15Pa. In addition, when the gas same in the gas used at a membrane formation process and the gas used at a coating process like the gestalt of this operation is contained (it sets in the gestalt of this operation and is BTBAS gas), about the gas, supplying from the same gas supply line is desirable.

[0040] Here, 300A or more of thickness of the coating film 35 for preventing the effect of fluorine 34 is required. A membrane formation rate is a part for 25A/as it is this condition, and the coating (processing) time amount Tb (minute) in case the thickness of the coating film 35 is B (A) is found by the degree type (3).

Tb=B/25 ... (3)

[0041] The BTBAS gas 37 and oxygen gas 36 as coating gas which were supplied go up the processing room 14 of an inner tube 12, flow out of upper limit opening into the exhaust air way 18 formed of the clearance between an inner tube 12 and an outer tube 13, and are exhausted from an exhaust pipe 17. BTBAS gas 37 and oxygen gas 36 contact the front face of the process tube 11 and a boat 25. By the heat CVD reaction of the BTBAS gas 37 by this contact, and oxygen gas 36, the BTBAS-oxide film as coating film 35 accumulates on the front face of the process tube 11 and a boat 25 as shown in drawing 3 (b). [0042] Progress of the processing time Tb on which the BTBAS-oxide film which is the coating film 35 deposits only predetermined thickness and which was set up beforehand suspends supply of BTBAS gas 37. Oxygen gas 36 continues being supplied to the interior of the process tube 11 as postpurge gas, and the interior of the process tube 11 is purged by oxygen gas 36.

[0043] If only BTBAS gas 37 is incidentally passed, without passing oxygen gas 36, since the BTBAS-oxide film as coating film 35 cannot be formed, as mentioned above, before passing BTBAS gas 37 on the occasion of operation of a coating process, oxygen gas 36 will be passed. Moreover, in the gestalt of this operation, since only BTBAS gas 37 may remain in the interior of the process tube 11 when supply with supply and oxygen gas 36 of BTBAS gas 37 is suspended to coincidence, in case supply of BTBAS gas 37 is suspended, oxygen gas 36 continues being supplied as postpurge gas.

[0044] Next, the interior of the process tube 11 is exhausted by the exhaust pipe 17, then the nitrogen gas which is inert gas is supplied to the interior of the process tube 11 by the membrane formation gas supply line 20, and it is washed away by the internal oxygen gas 36 and the internal BTBAS gas 37 of the process tube 11. This exhaust air step and a nitrogen gas purge step are repeated two or more times.

[0045] And the interior of the process tube 11 is returned to an atmospheric pressure condition from a vacua. Then, while a seal cap 23 descends and opening of the throat 15 is carried out, a boat 25 is taken out from a throat 15 to the exterior of the process tube 11.

[0046] After the above coating process is completed, by repeating the usual membrane formation process mentioned above, membranes are formed by the CVD system by sequential batch processing, and the BTBAS-nitride for a sidewall spacer goes to a wafer with it.

[0047] The fluorine 34 which stuck to the front face of the process tube 11 and a boat 25 when this membrane formation process was carried out is the BTBAS gas of a membrane formation process, and NH3 by being shut up with the coating film 35. In order not to contact gas, they are BTBAS gas and NH3. The heat CVD reaction of gas is not influenced of fluorine 34. Therefore, since the thickness of the membrane formation in the batch immediately after carrying out a cleaning process does not become thin as compared

with operation before of a cleaning process and generating of dispersion in the thickness between each batch of a membrane formation process is prevented, the precision of the thickness between each batch of a membrane formation process is stabilized.

[0048] <u>Drawing 4</u> is a graph which shows transition of the thickness of the BTBAS-nitride in each batch of the membrane formation process by which sequential operation was carried out after the coating process. In <u>drawing 4</u>, thickness (A) is taken by the axis of ordinate, the axis of abscissa shows the location of the wafer on a boat, a bottom shows the lower limit of a boat and the top shows the upper limit of a boat, respectively. In the continuous line 41, the characteristic ray of the first batch and a broken line 42 show the characteristic ray of the second batch, and the chain line 43 shows the characteristic ray of the third batch, respectively.

[0049] According to the gestalt of this operation a passage clear from the comparison with <u>drawing 4</u> and <u>drawing 5</u>, the thickness of the BTBAS-nitride of the first batch by which sequential operation was carried out after the coating process, the second batch, and the third batch is stable, and it is understood that all are maintaining desired value.

[0050] According to the above mentioned operation gestalt, the following effectiveness is acquired. [0051] 1) NF3 Fluorine is the BTBAS gas of a membrane formation process, and NH3 by carrying out the coating process which shuts up fluorine with the coating film after operation of the cleaning process by gas. Since it can prevent contacting gas, they are BTBAS gas and NH3. It can prevent beforehand that the heat CVD reaction by gas is influenced by fluorine.

[0052] 2) Since it can prevent that the thickness of the membrane formation in each batch of the membrane formation process after the cleaning process was carried out becomes thin by said 1 as compared with operation before of a cleaning process, generating of dispersion in the thickness between each batch of a membrane formation process can be prevented, and the precision of the thickness between each batch of a membrane formation process can be stabilized.

[0053] 3) Since the membrane formation rate under the temperature of 600 degrees C can be greatly set up with about a -50A/minute by 25A/by using a BTBAS-oxide film as coating film which shuts up fluorine, the processing time of a coating process can be shortened, and the quiescent time of a CVD system can be shortened, as a result the throughput of the manufacture approach of IC can be improved.

[0054] 4) Since the BTBAS-oxide film as coating film can be certainly formed from the beginning by PURIPAJI [ supplying oxygen gas and / the interior of a process tube ] on the occasion of operation of a coating process before supplying BTBAS gas, the fluorine which stuck to the front face inside a process tube can be certainly coated with a BTBAS-oxide film.

[0055] 5) In the telophase of a coating process, since it can prevent that only BTBAS gas remains in the interior of a process tube by supplying oxygen gas and carrying out the after-purge of the interior of a process tube even after suspending supply of BTBAS gas, it can prevent that the product of BTBAS gas remains inside a process tube.

[0056] in addition, it cannot be overemphasized that this invention is not limited to said operation gestalt, can boil many things in the range which does not deviate from the summary, and it can change.

[0057] For example, the film which forms membranes in a coating process may be not only a BTBAS-oxide film but the polish recon film, a nitride, etc.

[0058] Other gas for forming BTBAS gas and not only oxygen gas but the polish recon film, a nitride, etc. may be used for the coating gas used in a coating process.

[0059] The thickness of the coating film is good not only in 300A but 300A super-\*\*\*.

[0060] The cleaning gas used in a cleaning process is NF3. You may be other etching gas containing fluorine (F), such as not only gas but chlorine trifluoride (ClF3) gas.

[0061] A membrane formation process is BTBAS gas and NH3. You may be the case where other nitrides, oxide films, polish recons, etc. are formed not only using when forming a BTBAS-nitride using gas but using other gas.

[0062] A cleaning process is not restricted for carrying out based on the thickness of the accumulated deposition film, but may detect the generating situation of actual particle, may carry it out irregularly, and may use periodical operation and irregular operation together.

[0063] CVD systems may be the thing equipped with the process tube of not only the batch type end-fire array hot wall form low pressure CVD system equipped with the process tube which consists of an outer tube and an inner tube but only an outer tube, and a broadside hot wall form low pressure CVD system and the CVD system of others further, such as a single-wafer-processing CVD system.

[0064] Furthermore, a substrate processor is applicable to a substrate processor not only a CVD system but

oxidation treatment, or not only diffusion but at large [, such as dispersion equipment used for a reflow for the carrier activation after ion implantation, or flattening etc. ].

[0065] Although said operation gestalt explained the case where processing was performed to a wafer, processing objects may be a photo mask, a printed-circuit board, a liquid crystal panel, a compact disk, a magnetic disk, etc.

[0066]

[Effect of the Invention] By carrying out the coating process which shuts up fluorine with the coating film after operation of the cleaning process by the etching gas containing fluorine according to this invention, as explained above Since it can prevent beforehand that the chemical reaction by membrane formation gas is influenced by fluorine, It can prevent that the thickness of membrane formation immediately after carrying out a cleaning process becomes thin as compared with operation before of a cleaning process. Generating of dispersion in the thickness between each batch of a membrane formation process can be prevented, and the precision of the thickness between each batch of a membrane formation process can be stabilized.

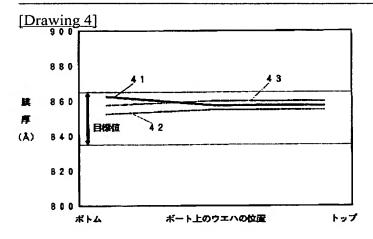
[Translation done.]

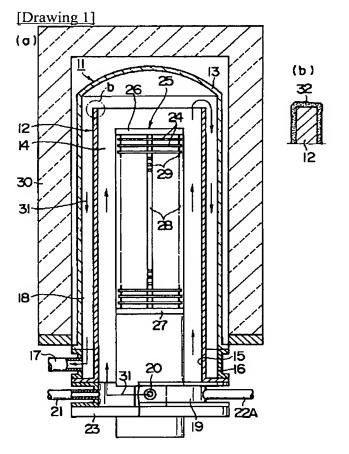
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

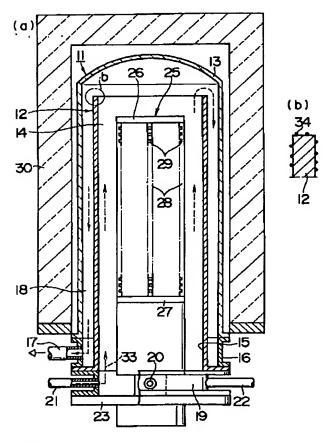
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

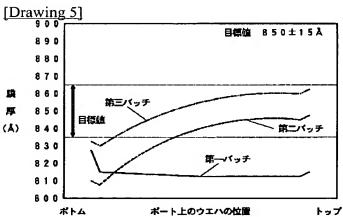
## **DRAWINGS**



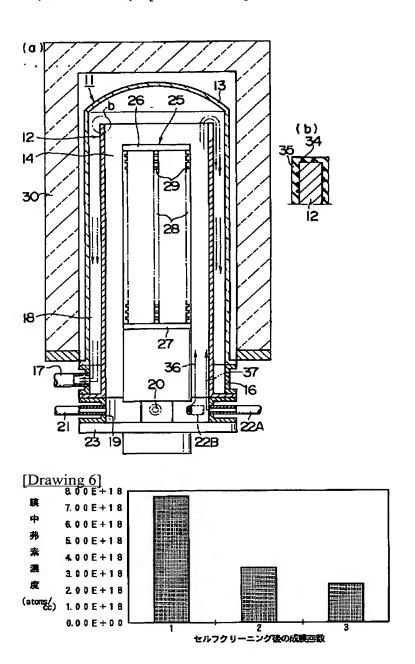


[Drawing 2]





[Drawing 3]



[Translation done.]

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-51452 (P2003-51452A)

(43)公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
H01L 21/	205	H01L	21/205		4K030
C 2 3 C 16/	<b>'44</b>	C 2-3 C	16/44	. <b>J</b>	5 F 0 4 5
H01L 21/	'31	H01L	21/31	E	

## 審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2001-236319(P2001-236319)	(71) 出願人 000001122
		株式会社日立国際電気
(22)出願日	平成13年8月3日(2001.8.3)	東京都中野区東中野三丁目14番20号
	·	(72)発明者 水野 謙和
		東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式
		会社日立国際電気内
		(72)発明者 稲垣 智義
	•	東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式
		会社日立国際電気内
		(74) 代理人 100085637
	•	弁理士 梶原 辰也
	• .	大學工 免款 成也
	,	·

最終頁に続く

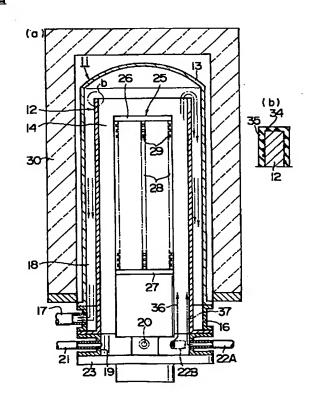
## (54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法および基板処理装置

## (57) 【要約】

【課題】 BTBAS-窒化膜を安定した膜厚精度をもって成膜する。

【解決手段】 CVD装置は、複数枚のウエハ24をボート25で保持して収容する処理室14、処理室14へウエハにBTBAS-窒化膜を成膜させるBTBASガスとNH3ガスを供給する成膜ガス供給管20、処理室14へNF3ガスを供給するクリーニングガス供給管21、クリーニング工程後に処理室14へBTBASガス37と酸素ガス36とを供給するコーティングガス供給管22A、22Bを備えている。クリーニング工程で処理室14やボート25に吸着したクリーニングガス中の弗素34をコーティング工程によるコーティング膜35で閉じ込め、その後の成膜工程での弗素34の成膜反応への影響を防止できるため、クリーニング工程前の成膜と同等の膜厚精度が安定して得られる。

【効果】 成膜工程の各パッチ間の膜厚のばらつきの発生を防止できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理室において基板上に薄膜を形成する成膜工程と、この成膜工程によって前記処理室に堆積した膜を弗素を含むクリーニングガスによって除去するクリーニング工程と、このクリーニング工程後に前記処理室から前記基板を搬出した状態で前記成膜工程の成膜とは異なる膜種の膜を前記処理室に堆積させるコーティング工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 基板を収容する処理室と、この処理室に前記基板に成膜させる成膜用のガスを供給する成膜ガス供給管と、前記処理室にクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給管と、クリーニング後に前記処理室から前記基板を搬出した状態で前記成膜とは異なる膜種の膜を前記処理室に堆積させるガスを供給するコーティングガス供給管とを備えていることを特徴とする基板処理装置。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造技術、特に、半導体集積回路装置(以下、ICという。)の製造方法に使用される基板処理装置であって、半導体素子を含む集積回路が作り込まれるシリコンウエハ(以下、ウエハという。)を処理する基板処理装置のメンテナンス技術に関し、例えば、ウエハに窒化シリコン(Si3N4)や酸化シリコン(SiOx)およびポリシリコン等を堆積(デポジション)させる減圧CVD装置に利用して有効なものに関する。

#### [0002]

【従来の技術】ICの製造方法において、ウエハに窒化 シリコンや酸化シリコンおよびポリシリコン等のCVD 膜を形成するのにバッチ式縦形ホットウオール形減圧C VD装置が広く使用されている。バッチ式縦形ホットウ オール形減圧CVD装置(以下、CVD装置という。) は、ウエハが搬入されるインナチュープおよびインナチ ューブを取り囲むアウタチューブから構成されて縦形に 設置されたプロセスチューブと、プロセスチューブによ って形成された処理室に成膜ガスを供給する成膜ガス供 給管と、処理室を真空排気する排気管と、プロセスチュ ープ外に敷設されて処理室を加熱するヒータユニットと を備えており、複数枚のウエハがボートによって垂直方 向に整列されて保持された状態で処理室に下端の炉口か ら搬入され、処理室に成膜ガスが成膜ガス供給管から供 給されるとともに、ヒータユニットによって処理室が加 熱されることにより、ウエハの上にCVD膜が堆積する ように構成されている。

【0003】このようなCVD装置においては、形成する膜種に関係なく成膜処理回数が増えるに従ってインナチューブの内外壁面やアウタチューブの内壁面およびボートの表面等における累積膜厚が増加し、ある累積膜厚

に達すると、パーティクルの発生が急激に増加することが知られている。そこで、このようなCVD装置が使用されたICの製造方法における成膜工程においては、ある累積膜厚に達すると、インナチュープおよびアウタチューブ等を予め洗浄されたものと全て交換する作業(以下、フル交換という。)を実施することにより、パーティクルの発生を防止することが行われている。

【0004】ところが、フル交換によるバーティクル発生防止方法においては、インナチューブやアウタチューブ等の取り付け取り外し作業に長時間が消費されるばかりでなく、プロセスチューブの温度の降下および再上昇に時間が消費されてしまうため、CVD装置のダウンタイム(休止時間)がきわめて長く(例えば、一回当たり三十時間)なり、成膜工程ひいてはICの製造方法全体としてのスループットを低下させてしまうという問題点がある。

【0005】このような問題点を解決するための方法として、インナチューブの内外壁面やアウタチューブの内壁面に堆積した堆積膜をドライエッチングの原理を利用して除去するセルフクリーニング方法(In-situチャンパクリーニング方法と呼ばれることもある。)が、提案されている。すなわち、このセルフクリーニング方法はプロセスチューブに三弗化窒素(NF3)ガス等のエッチングガスをクリーニングガスとして流すことにより、堆積膜をエッチングによって除去して清浄化(クリーニング)する方法である。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記したセルフクリーニング方法においては、図5に示されているように、セルフクリーニング方法が実施された直後に成膜された膜の厚さはセルフクリーニング方法の実施前と比較して薄くなってしまい、成膜工程の各バッチ間における膜厚にばらつきが発生し膜厚精度が不安定になってしまうという問題点がある。この理由は、図6に示されているセルフクリーニング実施後の成膜回数と膜中の弗素の濃度との関係から、NF3ガスによるセルフクリーニング方法の実施後にプロセスチューブの表面に吸着した弗素(F)の影響を成膜反応が影響を受けてしまうためと、考察される。

【0007】本発明の目的は、弗素を含むエッチングガスによるセルフクリーニング方法の実施後において安定した膜厚精度をもって成膜することができる半導体装置の製造方法および基板処理装置を提供することにある。 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る半導体装置の製造方法は、処理室において基板上に薄膜を形成する成膜工程と、この成膜工程によって前記処理室に堆積した膜を弗素を含むクリーニングガスによって除去するクリーニング工程と、このクリーニング工程後に前記処理室から前記基板を搬出した状態で前記成膜工程の膜とは

異なる膜種の膜を前記処理室に堆積させるコーティング 工程とを備えていることを特徴とする。

【0009】前記した手段によれば、クリーニング工程によって処理室の表面に吸着したクリーニングガス中の弗素は、コーティング工程によるコーティング膜によって閉じ込められるため、その後の成膜工程において成膜反応に影響を及ぼすことはない。その結果、クリーニング工程後の成膜工程においても、クリーニング工程前の成膜と同等の膜厚精度が安定して得られることになる。【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を図面に即して説明する。

【0011】図1~図3に示されているように、本実施形態に係るICの製造方法の成膜工程に使用されるCVD装置は、中心線が垂直になるように縦に配されて固定的に支持された縦形のプロセスチューブ11を備えている。プロセスチューブ11はインナチューブ12とアウタチューブ13とから構成されており、インナチューブ12は石英ガラスまたは炭化シリコン(SiC)が使用されて円筒形状に一体成形され、アウタチューブ13は石英ガラスが使用されて円筒形状に一体成形されている。

【0012】インナチューブ12は上下両端が開口した 円筒形状に形成されており、インナチューブ12の筒中 空部はボートによって垂直方向に整列した状態に保持さ れた複数枚のウエハが搬入される処理室14を実質的に 形成している。インナチューブ12の下端開口は被処理 基板としてのウエハを出し入れするための炉口15を実 質的に構成している。したがって、インナチューブ12 の内径は取り扱うウエハの最大外径よりも大きくなるよ うに設定されている。

【0013】アウタチューブ13は内径がインナチュープ12の外径よりも大きく上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されており、インナチューブ12にその外側を取り囲むように同心円に被せられている。インナチューブ12の下端とアウタチューブ13の下端との間には短尺の円筒形状に形成されたスペーサ16が介設されており、スペーサ16はインナチューブ12およびアウタチューブ13にそれぞれ着脱自在に取り付けられている。スペーサ16がCVD装置の機枠(図示せず)に支持されることより、アウタチューブ13は垂直に据え付けられた状態になっている。

【0014】スペーサ16の側壁の一部には排気管17が接続されており、排気管17は高真空排気装置(図示せず)に接続されてプロセスチューブ11の内部を所定の真空度に真空排気し得るように構成されている。排気管17はインナチューブ12とアウタチューブ13との間に形成された隙間に連通した状態になっており、インナチューブ12とアウタチューブ13との隙間によって

排気路18が、横断面形状が--定幅の円形リング形状に 構成されている。排気管17がスペーサ16に接続され ているため、排気管17は円筒形状の中空体を形成され て垂直に延在した排気路18の最下端部に配置された状態になっている。

【0015】インナチュープ12の下端には上下にフラ ンジを有する短尺の円筒形状に形成されたマニホールド 19が同軸に配置されており、マニホールド19には成 膜用のガスを供給する成膜ガス供給管20と、クリーニ ングガスを供給するクリーニングガス供給管21と、所 望の成膜と異なる膜を被着させるためのガス(以下、コ ーティングガスという。)を供給するコーティングガス 供給管22A、22Bとがインナチューブ12の炉口1 5にそれぞれ連通するように接続されている。これらの ガス供給管20、21、22A、22Bによって炉口1 5に供給されたガスは、インナチューブ12の処理室1 4内を流通して排気路18を通って排気管17によって 排気される。なお、ガス供給管20、21、22A、2 2 Bは一つの供給管に連接され、この一つの供給管を介 して各ガスを供給するような構成であっても構わない。 【0016】マニホールド19には下端開口を閉塞する シールキャップ23が垂直方向下側から当接されるよう になっている。シールキャップ23はマニホールド19 の外径と略等しい円盤形状に形成されており、プロセス チュープ11の外部に設備されたエレベータ(図示せ ず)によって垂直方向に昇降されるように構成されてい る。シールキャップ23の中心線上には被処理基板とし てのウエハ24を保持するためのポート25が垂直に立 脚されて支持されるようになっている。

【0017】ボート25は上下で一対の端板26、27と、両端板26、27間に架設されて垂直に配設された複数本の保持部材28とを備えており、各保持部材28に長手方向に等間隔に配されて互いに対向して開口するように没設された多数条の保持溝29間にウエハ24を挿入されることにより、複数枚のウエハ24を水平にかつ互いに中心を揃えた状態に整列させて保持するように構成されている。

【0018】アウタチューブ13の外部にはプロセスチューブ11内を加熱するヒータユニット30が、アウタチューブ13の周囲を包囲するように同心円に設備されており、ヒータユニット30はプロセスチューブ11内を全体にわたって均一に加熱するように構成されている。ヒータユニット30はCVD装置の機枠に支持されることより垂直に据え付けられた状態になっている。

【0019】次に、本発明の一実施の形態であるICの 製造方法における成膜工程を、前記構成に係るCVD装 置を使用してウエハにサイドウオールスペーサのための 窒化膜を形成する場合について、説明する。

【0020】図1(a)に示されているように、複数枚のウエハ24を整列させて保持したポート25はシール

キャップ23の上にウエハ24群が並んだ方向が垂直に なる状態で載置されて、エレベータによって差し上げら れてインナチュープ12の炉口15から処理室14に搬 入(ローディング)されて行き、シールキャップ23に 支持されたままの状態で処理室14に存置される。この 状態で、シールキャップ23は炉口15をシールした状 態になる。

【0021】プロセスチューブ11の内部が所定の真空 度(数十~数万Pa)に排気管17によって排気され る。また、プロセスチューブ11の内部が所定の温度 (約600℃) にヒータユニット30によって全体にわ たって均一に加熱される。

【0022】次いで、成膜ガス31がインナチューブ1 2の処理室14に成膜ガス供給管20によって供給され る。本実施の形態においては、成膜ガス31としては、 BTBAS〔化学名はBis-Tertiary Butyl Amino Silan

> $H_2$  S i {HNC (CH<sub>3</sub>) 2 } 2 + NH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  S i 3 N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> C=C (CH<sub>3</sub> ) + $H_2$  NC (CH<sub>3</sub>) 3 · · · (1)

【0025】BTBAS-窒化膜が所望の膜厚だけ堆積 する予め設定された処理時間が経過すると、シールキャ ップ23が下降されて炉口15が開口されるとともに、 ポート25に保持された状態でウエハ24群が炉口15 からプロセスチューブ11の外部に搬出(アンローディ ング) される。

【0026】以上の成膜処理において、成膜ガス31は 流れて行く間にウエハ24だけでなく、インナチューブ 12の内外壁面やアウタチューブ13の内壁面およびマ ニホールド19の内壁面等に接触するため、これらの表 面にもBTBAS-窒化膜が堆積することになる。図1 (b) に示されているように、これらの表面に堆積した BTBAS窒化膜(以下、堆積膜という。)32は前述 した成膜工程が繰り返される毎に累積して行くため、そ の累積した堆積膜32の厚さは成膜のバッチ処理の回数 が増えるに従って増加して行くことになる。そして、こ の累積した堆積膜32は厚さがある値に達すると、剥離 し易くなるため、パーティクルの発生が急激に増加す る。

【0027】そこで、本実施形態に係るICの製造方法 においては、累積した堆積膜32の厚さがある値に達す ると、CVD装置に対して次のクリーニング工程が図2 に示されているように実施される。

【0028】プロセスチューブ11に累積した堆積膜3 2を除去するクリーニング工程の実施に際しては、図2 に示されているように、ボート25はウエハ24を装填 されない状態でエレベータによって差し上げられてイン ナチューブ12の炉口15から処理室14に搬入(ロー ディング)され、シールキャップ23に支持されたまま の状態で処理室14に存置される。

【0029】プロセスチューブ11の内部が所定の真空 度(1330Pa~46550Pa) に排気管17によ e。化学式はH2 Si {HNC (CH3)2}2]ガス とアンモニア(NH3)ガスとが使用される。便宜上、 図示を省略しているが、BTBASガスとNH3 ガスと は別々の成膜ガス供給管20によってそれぞれ供給する ことが望ましい。

【0023】供給された成膜ガス31はインナチューブ 12の処理室14を上昇し、上端開口からインナチュー ブ12とアウタチューブ13との隙間によって形成され た排気路18に流出して排気管17から排気される。成 膜ガス31は処理室14を通過する際にウエハ24の表 面に接触する。そして、このウエハ24との接触に伴う 成膜ガス31による次式(1)の熱CVD反応により、 ウエハ24の表面にはBTBAS-窒化 (Nitrid) 膜 (以下、BTBAS-窒化膜という。)が堆積 (デポジ ション) する。

[0024]

って排気される。また、ヒータユニット30によってプ ロセスチューブ11の内部が所定の温度(約600℃) に全体にわたって均一に加熱される。

【0030】次いで、クリーニングガス33がインナチ ュープ12の処理室14にクリーニングガス供給管21 によって供給される。本実施の形態においては、クリー ニングガス33としては、NF3ガスが使用される。N F3 ガスの流量は500ccm(立方センチメートル毎 分) である。クリーニング時間(処理時間) は累積して いる堆積膜32の厚さに対応して設定する。堆積膜32 の厚さをA(A)とすると、クリーニング時間Ta

(分)は、次式(2)によって求めることが望ましい。 [0031] Ta=A/100···(2) この式の根拠は次の通りである。クリーニングガスによ るエッチングはインナチューブ12の下部から始まり、 上方に徐々に進む。インナチューブ12の内周面のエッ チングが終了すると、次にインナチューブ12の外周面 を下方にエッチングして行く。ウエハの表面でのパーテ ィクルの発生を防止することができる堆積膜の適切なエ ッチング量は、インナチューブの外周面の上半分までエ ッチングしてあれば充分である。必要以上に長くエッチ ングすることはパーティクルの弊害の発生を防止するこ とができても、クリーニング時間を無駄に消費してしま う。ここで、3000Åの堆積膜32が累積している場 合のインナチューブ12を例にとる。クリーニング時間 が10分ではインナチューブ12の内周面の下部まで が、20分ではインナチューブ12の内周面の上端まで が、30分ではインナチューブ12の外周面の上半分ま でがエッチングされる。つまり、3000Aの窒化膜が

**堆積している場合には、30分のクリーニング時間が適** 

切である。このときのクリーニング速度は、3000Å

÷30分=100Å/分となる。

【0032】以上のクリーニング時間 Taが経過すると、プロセスチューブ11の内部が排気管17によって排気され、プロセスチューブ11の内部に残留しているクリーニングガス33である $NF_3$  ガスが排出される。【0033】続いて、不活性ガスである窒素( $N_2$ )ガスがプロセスチューブ11の内部に成膜処理供給管20によって供給され、プロセスチューブ11の内部のクリーニングガス33が押し流される。この排気ステップと窒素ガスパージステップとは複数回繰り返される。

【0034】以上のようにしてプロセスチューブ11に 累積した窒化膜を除去するクリーニング工程が実施され たことになる。

【0035】以上のクリーニング工程後には、図2

(b) に示されているように、クリーニングガス33であるNF3ガス中の弗素34がプロセスチューブ11のインナチューブ12およびボート25の表面に吸着している。そして、図5および図6について前述した通り、このクリーニング工程が実施された直後に成膜されたバッチの窒化膜の厚さは、この弗素34の影響を受けることによってクリーニング工程の実施前と比較して薄くなってしまい、各バッチ間の膜厚にばらつきが発生し膜厚の精度が不安定になってしまうという問題点があることが本発明者によって明らかにされた。

【0036】このクリーニング工程実施後の成膜工程における膜厚の精度の不安定を防止するために、本実施形態に係るICの製造方法においては、この弗素34による成膜への影響を防止するために、クリーニング工程の実施後に、図3(b)に示されているように、弗素34をコーティング膜35によって閉じ込めるコーティング工程がCVD装置に対して実施される。

【0037】ここで、弗素34を閉じ込めるコーティング膜35としては、600  $\mathbb{C}$ 程度で成膜することができ、かつ、成膜速度が早いものが望ましい。前述したBTBASガスと $NH_3$  ガスとの反応によって成膜されるBTBAS一窒化膜の成膜速度は、600  $\mathbb{C}$  では7 Å/分~14 Å/分程度である。これに対して、BTBASガスと酸素(02)ガスとの反応によって成膜されるBTBAS一酸化(0xide)膜(以下、BTBAS一酸化膜という。)の成膜速度は、600  $\mathbb{C}$  では25 Å/分~50 Å/分程度である。そこで、本実施の形態においては、コーティング膜35として、BTBAS-酸化膜が採用されている。

【0038】クリーニング工程の排気ステップおよび窒素ガスパージステップによってはプロセスチューブ11 およびボート25の表面に吸着した弗素34を完全には除去することができないため、プレパージガスとしての酸素ガスがプロセスチューブ11の内部へ供給され、プロセスチューブ11の内部が酸素ガスによってパージされる。このときの酸素ガスの流量は200ccmである。

【0039】図3(a)に示されているように、酸素ガス36がプロセスチューブ11の内部へコーティングガス供給管22Bによって流された状態のままで、BTBASガス37がプロセスチューブ11の内部へコーティングガス供給管22Aによって供給される。すなわち、本実施の形態においては、コーティング膜35であるBTBAS一酸化膜を成膜するために、コーティングガスとしては、BTBASガス37と酸素ガス36とが使用されている。BTBASガス37の流量は、90ccmであり、コーティング処理時の圧力は15Paである。なお、本実施の形態のように、成膜工程で用いるガスの中に同じガスが含まれる場合(本実施の形態においてはBTBASガス)、そのガスについては、同一のガス供給管から供給するのが好ましい。

【0040】ここで、弗素34の影響を防止するためのコーティング膜35の厚さは300A以上必要である。この条件であると、成膜速度は、25A/分であり、コーティング膜35の厚さがB(A)である場合のコーティング(処理)時間Tb(分)は、次式(3)によって求められる。

 $Tb=B/25\cdot\cdot\cdot(3)$ 

【0041】供給されたコーティングガスとしてのBTBASガス37および酸素ガス36は、インナチューブ12の処理室14を上昇し、上端開口からインナチューブ12とアウタチューブ13との隙間によって形成された排気路18に流出して排気管17から排気される。BTBASガス37および酸素ガス36はプロセスチューブ11およびボート25の表面に接触する。この接触によるBTBASガス37および酸素ガス36の熱CVD反応により、図3(b)に示されているように、プロセスチューブ11およびボート25の表面にはコーティング膜35としてのBTBAS-酸化膜が堆積する。

【0042】コーティング膜35であるBTBAS-酸化膜が所定の膜厚だけ堆積する予め設定された処理時間Tbが経過すると、BTBASガス37の供給が停止される。酸素ガス36はポストパージガスとしてプロセスチューブ11の内部へ供給され続け、プロセスチューブ11の内部が酸素ガス36によってパージされる。

【0043】ちなみに、酸素ガス36を流さずにBTBASガス37だけを流すと、コーティング膜35としてのBTBAS一酸化膜は形成することができないため、コーティング工程の実施に際しては、前述したように、BTBASガス37を流す前に酸素ガス36が流される。また、BTBASガス37の供給と酸素ガス36との供給とを同時に停止した場合にはプロセスチューブ11の内部においてBTBASガス37だけが残留する可能性があるため、本実施の形態においては、BTBASガス37の供給を停止する際に、酸素ガス36がポストパージガスとして供給され続ける。

【0044】次に、プロセスチューブ11の内部が排気管17によって排気され、続いて、不活性ガスである窒素ガスがプロセスチューブ11の内部に成膜ガス供給管20によって供給され、プロセスチューブ11の内部の酸素ガス36およびBTBASガス37が押し流される。この排気ステップと窒素ガスパージステップとは複数回繰り返される。

【0045】そして、プロセスチューブ11の内部は真空状態から大気圧状態に戻される。この後、シールキャップ23が下降されて炉口15が開口されるとともに、ボート25が炉口15からプロセスチューブ11の外部に搬出される。

【0046】以上のコーティング工程が終了した後に、前述した通常の成膜工程が繰り返されることにより、ウエハにサイドウオールスペーサのためのBTBAS-窒化膜がCVD装置によって順次バッチ処理により成膜されて行く。

【0047】この成膜工程が実施される際には、プロセスチュープ11およびポート25の表面に吸着した弗素34はコーティング膜35によって閉じ込められた状態になっていることにより、成膜工程のBTBASガスおよびNH3ガスと接触しないため、BTBASガスおよびNH3ガスの熱CVD反応は弗素34の影響を受けない。したがって、クリーニング工程が実施された直後のバッチにおける成膜の厚さは、クリーニング工程の実施前と比較して薄くなることはなく、成膜工程の各バッチ間の膜厚のばらつきの発生が防止されるため、成膜工程の各バッチ間の膜厚の精度は安定する。

【0048】図4はコーティング工程後に順次実施された成膜工程の各バッチにおけるBTBAS-窒化膜の膜厚の推移を示すグラフである。図4において、縦軸には膜厚(A)がとられ、横軸はボート上のウエハの位置を示しており、ボトムはボートの下端を、トップはボートの上端をそれぞれ示している。実線41は第一バッチの特性線、破線42は第二バッチの特性線、鎖線43は第三バッチの特性線をそれぞれ示している。

【0049】図4と図5との比較から明らかな通り、本実施の形態によれば、コーティング工程後に順次実施された第一バッチ、第二バッチ、第三バッチのBTBAS - 窒化膜の膜厚は安定しており、いずれも目標値を維持していることが理解される。

【0050】前記した実施形態によれば、次の効果が得られる。

【0051】I) NF3 ガスによるクリーニング工程の実施後に、弗素をコーティング膜によって閉じ込めるコーティング工程を実施することにより、弗素が成膜工程のBTBASガスおよびNH3 ガスと接触するのを防止することができるため、BTBASガスおよびNH3 ガスによる熱CVD反応が弗素に影響されるのを未然に防止することができる。

【0052】2) 前記1)により、クリーニング工程が実施された後の成膜工程の各バッチにおける成膜の厚さがクリーニング工程の実施前と比較して薄くなることを防止することができるため、成膜工程の各バッチ間における膜厚のばらつきの発生を防止することができ、成膜工程の各バッチ間における膜厚の精度を安定させることができる。

【0053】3) 弗素を閉じ込めるコーティング膜としてBTBAS一酸化膜を使用することにより、600℃の温度下における成膜速度を25Å/分~50Å/分程度と大きく設定することができるため、コーティング工程の処理時間を短縮することができ、CVD装置の休止時間を短縮することができ、ひいてはICの製造方法のスループットを向上することができる。

【0054】4) コーティング工程の実施に際して、BTBASガスを供給する前に酸素ガスを供給してプロセスチューブの内部をプリパージすることにより、コーティング膜としてのBTBAS-酸化膜を当初から確実に形成することができるため、プロセスチューブの内部の表面に吸着した弗素をBTBAS-酸化膜によって確実にコーティングすることができる。

【0055】5) コーティング工程の終期において、BTBASガスの供給を停止後も酸素ガスを供給してプロセスチューブの内部をポストパージすることにより、プロセスチューブの内部においてBTBASガスだけが残留するのを防止することができるため、プロセスチューブの内部にBTBASガスの生成物が残留するのを防止することができる。

【0056】なお、本発明は前記実施形態に限定される ものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々に変更 が可能であることはいうまでもない。

【0057】例えば、コーティング工程において成膜する膜は、BTBAS-酸化膜に限らず、ポリシリコン膜や窒化膜等であってもよい。

【0058】コーティング工程において使用するコーティングガスは、BTBASガスおよび酸素ガスに限らず、ポリシリコン膜や窒化膜等を成膜するための他のガスを使用してもよい。

【0059】コーティング膜の膜厚は、300Aに限らず、300A超であってもよい。

【0060】クリーニング工程において使用するクリーニングガスは、 $NF_3$  ガスに限らず、三弗化塩素( $C1F_3$ ) ガス等の弗素(F)を含む他のエッチングガスであってもよい。

【0061】成膜工程はBTBASガスとNH3ガスとを使用してBTBAS-窒化膜を成膜する場合に限らず、他のガスを使用して他の窒化膜や酸化膜およびポリシリコン等を成膜する場合であってもよい。

【0062】クリーニング工程は累積した堆積膜の膜厚に基づいて実施するに限らず、実際のパーティクルの発

生状況を検出して不定期的に実施してもよいし、定期的 実施と不定期的実施とを併用してもよい。

【0063】CVD装置はアウタチューブとインナチューブとからなるプロセスチューブを備えたバッチ式縦形ホットウオール形減圧CVD装置に限らず、アウタチューブだけのプロセスチューブを備えたものや、横形ホットウオール形減圧CVD装置、さらには、枚葉式CVD装置等の他のCVD装置であってもよい。

【0064】さらに、基板処理装置はCVD装置に限らず、酸化処理や拡散だけでなくイオン打ち込み後のキャリア活性化や平坦化のためのリフロー等にも使用される拡散装置等の基板処理装置全般に適用することができる。

【0065】前記実施形態ではウエハに処理が施される場合について説明したが、処理対象はホトマスクやプリント配線基板、液晶パネル、コンパクトディスクおよび磁気ディスク等であってもよい。

#### [0066]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 弗素を含むエッチングガスによるクリーニング工程の実 施後に、弗素をコーティング膜によって閉じ込めるコー ティング工程を実施することにより、成膜ガスによる化 学反応が弗素に影響されるのを未然に防止することがで きるため、クリーニング工程が実施された直後の成膜の 厚さがクリーニング工程の実施前と比較して薄くなるこ とを防止することができ、成膜工程の各バッチ間におけ る膜厚のばらつきの発生を防止することができ、成膜工 程の各バッチ間における膜厚の精度を安定させることが できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態であるCVD装置による本発明の一実施の形態であるICの製造方法の成膜工程を示しており、(a)は正面断面図、(b)は(a)のb部の拡大断面図である。

【図2】同じくクリーニング工程を示しており、(a) は正面断面図、(b)は(a)のb部の拡大断面図である。

【図3】同じくコーティング工程を示しており、(a)は正面断面図、(b)は(a)のb部の拡大断面図である。

【図4】その効果を示すグラフである。

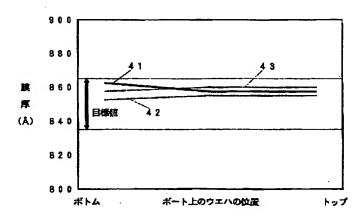
【図5】その比較例を示すグラフである。

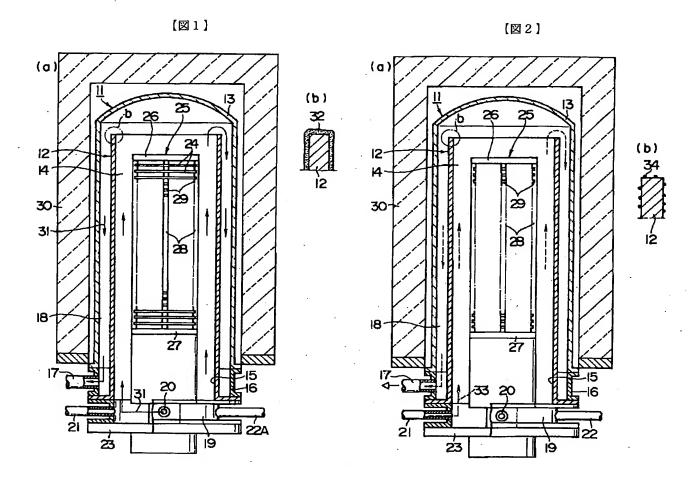
【図6】クリーニング工程後の成膜回数と弗素の濃度との関係を示すグラフである。

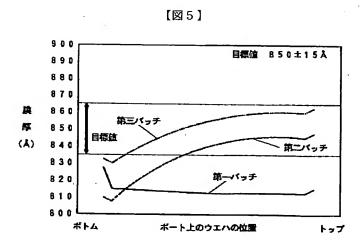
#### 【符号の説明】

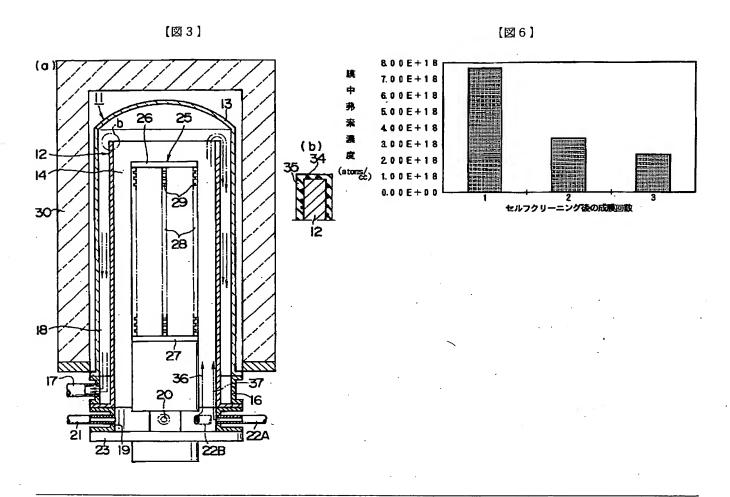
11…プロセスチューブ、12…インナチューブ、13 …アウタチューブ、14…処理室、15…炉口、16…スペーサ、17…排気管、18…排気路、19…マニホールド、20…成膜ガス供給管、21…クリーニングガス供給管、22A、22B…コーティングガス供給管、23…シールキャップ、24…ウエハ(基板)、25…ボート、26、27…端板、28…保持部材、29…保持溝、30…ヒータユニット、31…成膜ガス、32…堆積膜(BTBAS-窒化膜)、33…クリーニングガス、34…弗素、35…コーティング膜(BTBAS-酸化膜)、36…酸素ガス(コーティングガス)、37…BTBASガス(コーティングガス)、41…第一バッチの特性線、42…第二バッチの特性線、42…第二バッチの特性線。

【図4】









## フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 BA29 BA40 BB03 CA04 DA06 KA04 KA08 KA47 LA15 5F045 AA06 AB03 AB32 AB33 BB01 DP19 EB02 EB06